РАЗДЕЛ III. ФИЗИКА

Юров В.М., Гученко С.А., Маханов К.М.

Поверхностная энергия и износостойкость высокоэнтروпийных покрытий

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)

doi: 10.18411/lj-08-2020-13

idsp: ljjournal-08-2020-13

Аннотация

Энергия разрушения пропорциональна поверхностному натяжению твердого тела, для которого определена формула, по которой экспериментально можно определить ее величину.

Поверхностное натяжение является фундаментальной величиной, которая определяет толщину поверхностного слоя и все процессы, связанные с наноструктурным состоянием твердого тела, откуда и развиваются процессы разрушения высокоэнтропийного покрытия.

Ключевые слова: поверхностная энергия, магнетрон, мишень, микротвердость, износостойкость.

Abstract

The fracture energy is proportional to the surface tension of a solid, for which a formula is determined by which it can be experimentally determined.

Surface tension is a fundamental quantity that determines the thickness of the surface layer and all the processes associated with the nanostructured state of a solid, from which the destruction processes of a highly entropic coating develop.

Key words: surface energy, magnetron, target, microhardness, wear resistance, friction coefficient.

Введение

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) представляют собой новый класс металлических материалов, исследование которых началось 15 лет тому назад [1-6]. Для достижения высокой энтропии смешения сплав должен, как правило, состоять из пяти и более основных элементов с атомной концентрацией между 5 и 35 %. На сегодняшний день исследование проведено чуть более 200 ВЭСов, в то время как для других сплавов – чуть более 10 тысяч наименований используются в промышленности.

Настоящая работа посвящена исследованию поверхностной энергии высокоэнтропийных покрытий и их износостойкости.

Объекты и методика эксперимента

В работе [7] мы подробно остановились на двух методах получения мишеней для магнетрона и методах нанесения высокоэнтропийных покрытий на сталь 20Х13 или AISI-201. Элементный состав покрытия был исследован на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN. Исследование фазового состава и структурных параметров покрытия проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Исследование микротвердости покрытий проводилось на микротвердомере HVS-1000A.

В работе [8] нами предложены методы определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий. В первом методе предусматривается измерение поверхностного натяжения путем определения зависимости микротвердости от толщины осаждаемого покрытия. Зависимость микротвердости покрытия от его толщины описывается формулой:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (1)$$

где μ - микротвердость покрытия; μ_0 - «толстого» образца; h - толщина покрытия. Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (2)$$

где σ - поверхностное натяжение (энергия) массивного образца; v - объем одного моля; R - газовая постоянная; T - температура. В координатах $\mu \sim 1/h$ ($1/h$ - обратная толщина осаждаемого покрытия) получается прямая, тангенс угла наклона которой определяет d , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение осаждаемого покрытия (σ). В качестве примера рассмотрим определение поверхностного натяжения покрытия CrTiZrNiCu на сталь 20X13. Результаты показаны на рис. 1.

Рисунок 1 - Зависимость микротвердости от толщины (а) и обратной толщины (б) покрытия CrTiZrNiCu на сталь 20X13.

В координатах $\mu/\mu_0 \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с формулой (1), давая значение h .

Результаты эксперимента.

Микрофотографии покрытия из сплава FeTiCuAlSn показаны на рис. 2, а РФЭС на рис. 3, который показывает содержание элементов, близкое к ВЭСам.

Рисунок 2 – Микроструктура сплава FeTiCuAlSn

Рисунок 3 - РФЭС сплава в двух разных точках покрытия

Нанесение покрытия CrNiTiZrCu и FeCrNiTiZrCu на образцы из стали 20X13 проводилось по методике, описанной в работе [7] (рис. 4). В табл. 1 представлен химический состав трех покрытий, а в табл. 2 – микротвердость.

Рисунок 4 – РФЭС покрытий CrNiTiZrCu и FeCrNiTiZrCu

Таблица 1

Количественный химический состав покрытия

Элемент	Fe	Cr	Ni (Sn)	Ti	Zr(Al)	Cu
CrNiTiZrCu	-	23,3	21,2	19,7	17,1	6,8
FeCrNiTiZrCu	23,8	20,7	16,1	14,1	14,5	8,9
FeTiCuAlSn	30,9	-	19,1	11,2	14,0	15,9

Таблица 2

Микротвердость покрытия

Микротвердость	1	2	3	4	5	6	7	Среднее
CrNiTiZrCu	839	909	964	842	967	853	921	906,0
FeCrNiTiZrCu	742,9	722,8	777,2	729,3	722,9	744,7	757,3	740,0
FeTiCuAlSn	697,4	699,9	722,5	654,4	728,6	697,1	680,0	700,0

Таблица 3

Поверхностное натяжение (энергия) покрытий

Покрытие	T_m , K	σ , Дж/м ²	КРП, мВ	ϕ , эВ
CrNiTiZrCu	1641	1,149	271	4,73
FeCrNiTiZrCu	1409	0,986	256	4,61
FeTiCuAlSn	1192	0,834	242	4,53

Здесь T_m – температура плавления сплава, σ – поверхностное натяжение (энергия) покрытий, КРП – контактная разность потенциалов покрытий, ϕ – работа выхода электронов. Последние две величины определялись нами по прибору, описанного в работе [9].

Таблица 4

Износостойкость покрытий (И)

Покрытие	И, 10^{-4} г/мин	σ , Дж/м ²	d(I), нм
CrNiTiZrCu	3,0	1,149	7,2
FeCrNiTiZrCu	2,6	0,986	9,9
FeTiCuAlSn	2,0	0,834	12,4

В табл. 4 d(I) – это толщина поверхностного слоя, который введен нами впервые в работах [10, 11] и он равен:

$$d(I) = 0.17 \cdot 10^{-3} \nu. \quad (3)$$

Уравнение (3) показывает, что толщина поверхностного слоя d(I) определяется одним фундаментальным параметром – атомным объемом элемента ($\nu = M/\rho$, M – молекулярная масса, ρ – плотность), который периодически изменяется в соответствие с таблицей Д.И. Менделеева.

Обсуждение результатов эксперимента

Разрушение материалов связано с появлением новой поверхности [12]. Основной характеристикой поверхности твердого деформируемого тела является поверхностная энергия σ . В многочисленных работах (см., например, [13-15]) установлено, что разрушению твердых тел, в том числе хрупких и квазихрупких, в поле внешних сил предшествует появление некоторой плотности дефектов кристаллического строения (дислокаций, деформационных вакансий и др.). При их разрушении энергия расходуется прежде всего на пластическую деформацию, затем на упругую, далее на теплоту, и наконец, на собственно поверхностную энергию.

Физическая мезомеханика, являясь самой молодой из наук, изучающих прочность твердых тел, основывается на синергетических (междисциплинарных) принципах и рассматривает твердое тело как многоуровневую иерархическую систему, в которой процессы локальной потери сдвиговой устойчивости на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях органически взаимосвязаны. Только в рамках многоуровневого подхода физики и механики твердого тела возможно корректно описать синергетическую природу пластической деформации и разрушения твердых тел. При этом механика деформируемого твердого тела играет ведущую роль, а движение дислокаций на микромасштабном уровне является аккомодационным процессом [16-18]. При этом в работах [16-18] практикуют понятием поверхностного слоя. При этом подчеркнуто, что центральную роль в создании распределенных концентраторов напряжений в нагруженном образце играют поверхностные слои и внутренние границы раздела. Они являются сугубо нелинейными системами, и описание их поведения требует новых подходов в традиционной теории дислокаций, в основе которой лежит трансляционная инвариантность равновесной кристаллической решетки.

Понятие поверхностной энергии в физике твердого тела возникает, когда требуется рассмотреть энергетическое состояние атомного слоя вещества, выходящего на свободную поверхность тела. Некоторая часть атомных связей у атомов на поверхности тела является свободной, и эта часть энергии представляет собой свободную энергию поверхности, а ее поверхностная плотность рассматривается как поверхностная энергия σ , играющая важную роль во многих физико-химических процессах, в частности в разрушении твердых тел. Впервые этим воспользовался, как известно, А. Гриффитс, положив σ как меру энергетических затрат при разрушении [19, 20].

Можно воспользоваться нашим уравнением (1) и переписать его в виде:

$$\mu(r)/\mu_0 = \exp(-d/r). \quad (4)$$

Здесь мы толщину покрытия h заменили координату $г$. Используя уравнение (2), получим:

$$\sigma(r) = RT/2\nu \cdot \ln[\mu_0 / \mu(r)] \quad (5)$$

Уравнение (5) показывает, что поверхностная энергия σ в поверхностном слое зависит от координаты $г$. Для малых частиц и тонких пленок на основе термодинамики А.И. Русанов получил для σ [21]:

$$\sigma(r) = \hat{E} \cdot r, \quad (6)$$

где K – некоторая величина или коэффициент пропорциональности. Сравнивая (5) и (6) имеем:

$$\hat{E} = RT/2\nu \cdot \ln[\mu_0 / \mu(r)]. \quad (7)$$

Зависимость поверхностной энергии σ от толщины поверхностного слоя $d(I) \sim r$ (формула (3)) приводит к сильным эффектам, в частности, эффект Холла-Петча меняется на обратный [22].

При $r \approx d(I)$ следует, что $\mu(r) \approx \mu_0$ и $\ln(\mu_0/\mu_0) = \ln 1 = 0$. Значит и $\sigma(r) = 0$, но при $\sigma(r)$ и при $r \rightarrow \infty$, $\sigma(r) \rightarrow \sigma_0 = \text{const} \neq 0$. Таким образом, можем записать:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma(r \leq d(I) = 0,7 \cdot 10^{-3} \nu). \quad (8)$$

Второй член в уравнении (8) играет малую добавку и определяет свою роль в эффектах на уровне слоя $d(I) \sim 10$ нм (табл. 4).

Классически, чтобы разрушить твердое тело нужно совершить работу $A = \sigma \cdot S$, S – площадь поверхности, что отвечает износостойкости (I). Таблица 4 показывает, что величина I пропорциональна поверхностной энергии σ и, в общем случае, определяется уравнением (8). Из табл. 4 также следует, что износостойкость I обратно пропорциональна толщине поверхностного слоя $d(I)$, который определяется атомным объемом согласно уравнению (3).

Заключение.

Согласно принципам физической мезомеханики, центральную роль в создании напряжений в нагруженном образце играют поверхностные слои. Они являются сугубо нелинейными системами. Однако единого мнения о механизме влияния поверхностного слоя на макромеханические характеристики материала до сих пор нет. В рамках настоящей работы мы хотели показать, что поверхностное натяжение играет большую роль в вопросе разрушения высокоэнтропийного покрытия.

Благодарность

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0781.

1. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Materials Science Forum. 2007. Vol. 560. – P. 1-9.
2. Шайсултанов Д.Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn, V, Al и Cu). - Диссертация кандидата технических наук, 2015, Белгород. – 142 с.
3. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы - электронная концентрация - фазовый состав - параметр решетки – свойства // ФММ. 2017. Vol. 118. №10. – С. 1017-1029.
4. Ивченко М.В. Структура, фазовые превращения и свойства высокоэнтропийных эквивалентных металлических сплавов на основе AlCrFeCoNiCu // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург. 2015. – 167 с.
5. Юрченко Н.Ю. Разработка и исследование высокоэнтропийных сплавов с высокой удельной прочностью на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr. – Диссер. кандид. тех. наук. Белгород. 2019. – 187 с.
6. Шагинян Л.Р., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Копылов И.Ф. Свойства покрытий из высокоэнтропийного сплава Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu-V, получаемых методом магнетронного распыления // Сверхтвердые материалы, 2016, № 1. – С. 33-44.

7. Юров В.М., Гученко С.А., Твардовский А.Н. Две мишени для магнетронного нанесения высокоэнтропийных покрытий // Тенденции развития науки и образования, 2020, №60 (1). – С. 28-34.
8. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Поверхностное натяжение упрочняющих покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия, 2014. - № 1. - С. 33-36.
9. Yurov V.M., Oleshko V.S. The impact of the environment on the contact potential difference of metal machine parts // Eurasian Physical Technical Journal, 2019. Vol. 16. № 1 (31). - P. 99-108.
10. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2018, □ Вып. 10. – С. 691-699.
11. Юров В.М. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2019, Вып. 11. - С. 389-397.
12. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Образование новых поверхностей в твердом теле на стадиях упругой и пластической деформаций, начала и развития разрушения // Труды ВИАМ, 2018, №2 (62). – С. 101-112.
13. Кривцов А.-И. М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. – Авторефер. диссер. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, Санкт-Петербург, 2002. – 34 с.
14. Гиляров В.Л. Нелинейные эффекты в реакции твердых тел на механические и термические воздействия. – Диссер. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, Санкт-Петербург, 2006. – 458 с.
15. Буханько А.А. Теория пластического течения в механике разрушения и её приложения. – Автореф. диссер. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, Самара, 2015. – 36 с.
16. Князев С.А. Эволюция дефектных структур в нанометровом поверхностном слое твердого тела при различных внешних воздействиях. Автореф. диссер. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, Санкт-Петербург, 2008. – 35 с.
17. Панин А.В. Масштабные уровни деформации в поверхностных слоях нагруженных твердых тел и тонких пленках. – Автореф. диссер. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, Томск, 2006. – 22 с.
18. Панин В.Е., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф., Почивалов Ю.И. Роль локальной кривизны поверхностного слоя поликристаллов титана в зарождении и развитии усталостного разрушения // ВАНТ, 2015, №2(96). – С. 148-153.
19. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 1921, V. 221, №2. - P. 163-198.
20. Griffith A.A. The theory of rupture // Proc. First Int. Congr. Appl. Mech. Delft., 1924. - P. 55-63.
21. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 346 с.
22. Юров В.М. Обратный эффект Холла-Петча в атомарно-гладких металлах // LXVI Международные научные чтения (памяти Л.Д. Ландау). – Москва: ЕФИР, 2020. – С. 17-22.

Тихонов А.В.

Геомедицинские исследования фоновой зоны

*ИФА им. А. М. Обухова РАН
(Россия, Москва)*

doi: 10.18411/lj-08-2020-14

idsp: ljjournal-08-2020-14

Аннотация

Рассмотрены некоторые результаты работы по программе «Атмосфера и здоровье», позволяющие осуществить моделирование и мониторинг здравоохранения и окружающей среды, произведен анализ некоторых экстремальных атмосферных ситуаций в Подмоскowie.

Ключевые слова: климат, атмосфера, здоровье человека, фоновая зона.

Abstract

The article discusses some of the results of the work on the “Atmosphere and Health” program, which allow modeling and systematic monitoring of health and the environment, and analyzes extreme atmospheric situations in the Moscow Region.

Keywords: climate, atmosphere, human health, background zone.